

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-77854

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/12	N L J		C 0 8 G 61/12	N L J
// C 0 8 G 75/32	N T V		75/32	N T V

審査請求 有 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-235561

(22) 出願日 平成7年(1995)9月13日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成7年3月13日
 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第69春季年会
 1995年講演予稿集▲ I I ▼」に発表

(71) 出願人 391012316

東京工業大学長
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号

(72) 発明者 山本 隆一

神奈川県横浜市都築区佐田南4丁目26番18号

(72) 発明者 丸山 司

東京都町田市三輪緑山2丁目25番11号

(72) 発明者 菅沼 肇

神奈川県川崎市川崎区小田1丁目19番5号

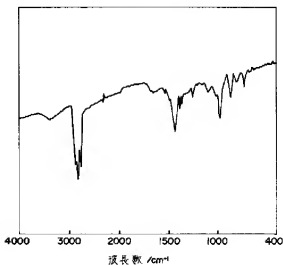
(74) 代理人 弁理士 杉村 曉秀 (外5名)

(54) 【発明の名称】 長鎖アルキル基を有するポリ(2, 2'-ビチアゾール-5, 5'-ジイル)重合体、その製造方法及び利用法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 十分に分子量が高く優れた耐熱性を有しかつ有機溶媒に可溶で、偏光解消度、電気化学的酸化還元電位がコントロール可能で、金属原子に対して有効に配位子となる新規な長鎖アルキル置換基を有するポリ(2, 2'-ビチアゾール-5, 5'-ジイル)重合体を提供し、その重合体を、繊維、フィルム等の成形体、n型導電体等の導電材料、バッテリー用材料、エレクトロクロミック素子材料等として利用する。

【解決手段】 2つのチオゾール基の長鎖アルキル基を置換基として有し、重合度nが10以上であるアルキル置換基を有するポリ(2, 2'-ビチアゾール-5, 5'-ジイル)重合体。この重合体は、長鎖アルキル基を有するジハロゲン化芳香族化合物を、脱ハロゲン化能を有する金属又は金属化合物と反応させ、ハロゲン原子を脱ハロゲン化して重合することにより得られる。

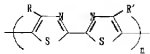


1

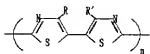
【特許請求の範囲】

【請求項1】 2つのチアゾールジルの4位に長鎖アルキル基を置換基として有するジハロゲン化芳香族化合物から2ヶ所のハロゲン原子を除いて誘導される次の化1又は化2

【化1】



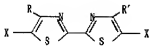
【化2】



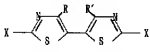
(式中、R、R'はH又は炭素数が1以上のアルキル基を示すが、R、R'のうち少なくとも一方は炭素数が4以上の長鎖アルキル基を示す。)で表わされる2価の基を反復構成単位とし、且つ重合度nが10以上であるアルキル置換基を有するポリ(2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル)重合体。

【請求項2】 次の化3又は化4

【化3】

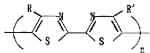


【化4】

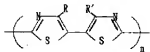


(式中、R、R'はH又は炭素数が1以上のアルキル基を示すがR、R'のうち少なくとも一方は炭素数が4以上の長鎖アルキル基であり、Xはハロゲンを示す。)で表わされるジハロゲン化芳香族化合物を、ニッケル化合物の存在下、脱ハロゲン化能を有する金属又は金属化合物と反応させ、2ヶ所のハロゲン原子を脱ハロゲン化して重合することを特徴とする化5又は化6

【化5】



【化6】



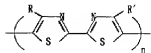
(式中、R、R'はH又は炭素数が1以上のアルキル基を示すがR、R'のうち少なくとも一方は炭素数が4以上の長鎖アルキル基であり、nは10以上を示す。)で表

2

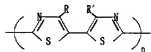
わされるアルキル置換基を有するポリ(2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル)重合体の製造法。

【請求項3】 2つのチアゾール基の4位に長鎖アルキル基を置換基として有するジハロゲン化芳香族化合物から2ヶ所のハロゲン原子を除いて誘導される次の化7又は化8

【化7】



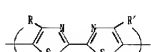
【化8】



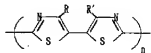
(式中、R、R'はH又は炭素数が1以上のアルキル基を示すが、R、R'のうち少なくとも一方は炭素数が4以上の長鎖アルキル基を示す。)で表わされる2価の基を反復構成単位とし、且つ重合度nが10以上であるアルキル置換基を有するポリ(2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル)重合体、クロロホルム、トルエン、テトラヒドロフラン等の一般の有機溶媒に溶解させて得る、前記重合体よりなる膜又は糸状物質。

【請求項4】 2つのチアゾール基の4位に長鎖アルキル基を置換基として有するジハロゲン化芳香族化合物から2ヶ所のハロゲン原子を除いて誘導される次の化9又は化10

【化9】



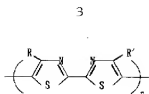
【化10】



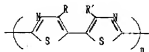
(式中、R、R'はH又は炭素数が1以上のアルキル基を示すが、R、R'のうち少なくとも一方は炭素数が4以上の長鎖アルキル基を示す。)で表わされる2価の基を反復構成単位とし、且つ重合度nが10以上であるアルキル置換基を有するポリ(2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル)重合体よりなるエレクトロクロミック素子。

【請求項5】 2つのチアゾール基の3位、4位または6位に長鎖アルキル基を置換基として有するジハロゲン化芳香族化合物から2ヶ所のハロゲン原子を除いて誘導される次の化11又は化12

【化11】



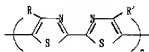
【化12】



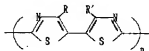
(式中、R、R' はH又は炭素数が1以上のアルキル基を示すが、R、R' のうち少なくとも一方は炭素数が4以上の長鎖アルキル基を示す。) で表わされる2個の基を反復構成単位とし、且つ重合度nが10以上であるアルキル置換基を有するポリ(2, 2'-ビチアゾール-5, 5'-ジイル) 重合体よりなるフォトルミネッセンス。

【請求項6】 2つのチアゾール基の4位に長鎖アルキル基を置換基として有するジハロゲン化芳香族化合物から2ヶ所のハロゲン原子を除いて誘導される次の化13又は化14

【化13】



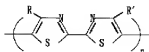
【化14】



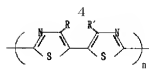
(式中、R、R' はH又は炭素数が1以上のアルキル基を示すが、R、R' のうち少なくとも一方は炭素数が4以上の長鎖アルキル基を示す。) で表わされる2個の基を反復構成単位とし、且つ重合度nが10以上であるアルキル置換基を有するポリ(2, 2'-ビチアゾール-5, 5'-ジイル) 重合体よりなるn型半導体デバイス用材料。

【請求項7】 2つのチアゾール基の4位に長鎖アルキル基を置換基として有するジハロゲン化芳香族化合物から2ヶ所のハロゲン原子を除いて誘導される次の化15又は化16

【化15】



【化16】



(式中、R、R' はH又は炭素数が1以上のアルキル基を示すが、R、R' のうち少なくとも一方は炭素数が4以上の長鎖アルキル基を示す。) で表わされる2個の基を反復構成単位とし、且つ重合度nが10以上であるアルキル置換基を有するポリ(2, 2'-ビチアゾール-5, 5'-ジイル) 重合体よりなる金属元素に対する配位子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

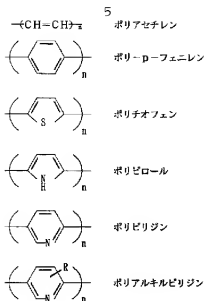
【発明の属する技術分野】 本発明は、長鎖アルキル基を置換基として有するジハロゲン化芳香族化合物、例えば5, 5'-ジハロゲン化-2, 2'-ビチアゾール、2, 2'-ジハロゲン化-5, 5'-ビチアゾールから、2ヶ所のハロゲン原子を除いた2個の残基を反復構成単位としてなり、主鎖に沿ったπ共役系を有し、電気化学的ドーピングにより導電化され、空気中において高い安定性を示し、有機溶媒に溶解性を有し、金属元素に対して配位子となる新規なアルキル置換基を有するポリ(2, 2'-ビチアゾール-5, 5'-ジイル) 重合体及びその製造法並びに利用に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、π共役系高分子化合物は、電気的、光学的機能材料として注目されている。これらのπ共役系高分子化合物は、主鎖に沿った1次元的なπ電子の拡がりを持ち、このため主鎖に沿った方向と、その直角方向との間で電気的・光学的異性が見られる。この異性性を有効に発揮させるために、高分子の主鎖を配向させることが重要であるが、一次元的なπ電子の広がりには、これらの高分子を剛直にし、不溶不融なものであるため、任意な形状に制御し配向させることは困難である。これらの導電性高分子として、主鎖に沿ったπ共役系を有する物質には、例えば次の化17に示されたものが種々知られている。

【0003】

【化17】



【0004】

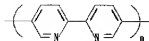
【発明が解決しようとする課題】しかし、従来提案された殆どの π 共役導電性高分子は、剛直構造を有し、有機溶剤等に対する溶解性が小さくかつ不融である場合が多いため、有効な加工手段がない。従って成形性、賦形性の乏しく、その利用法も限られ、それらの特徴ある機能を引き出すうえにおける問題点となっている。このために、ポリチオフェン、ポリp-フェニレン、ポリピロール等について、置換基を導入して、有機溶剤に対するその溶解性を向上させる試みが行なわれてきた。

【0005】しかし、これらの物質は主として酸化によりp型導電体となるのみである。従って、分子構造を工夫することにより、従来の導電性高分子にはない物性を備えた物質の開発が望まれている。例えば、従来の導電性高分子とは異なり、p型導電体と併せてn型導電体となり易い π 共役導電性高分子を得ることができれば、それを半導体デバイス用材料等として用いることができる。

【0006】また、主鎖が π 共役導電性を有し、剛直な構造を示す高分子が配位子として金属元素に作用した場合には、例えば配位子が半導体的バンド構造を有する等のような従来には存在しない電子状態、及び例えば配位子の剛直性により容易に配位不飽和状態を示す等の従来には存在しない配位状態を有する高分子金属錯体が得られる。

【0007】例えば、次の化18

【化18】



【0008】で表わされるポリ(2,2'-ビピリジン-5,5'-ジイル)は、還元によりn型導電体になり易い物質であり、また反復構成単位として2,2'-ビ

6

ピリジンのようなキレート配位子構造を有するため金属元素に対して配位能を有しているが、キ酸又は濃硫酸のような特定の溶媒にしか溶解せず、利用範囲が極めて狭く、更に従来のポリピリジンは十分に高い分子量を有さないため、丈夫なフィルム等が得られず、その利用範囲が狭くなっているという問題がある。

【0009】また、上記化17で示したポリアルキルピリジンは、十分に高い分子量を有し、クロロホルム等の一般の有機溶媒に高い溶解性を示し、還元によりn型導電体になり易い物質ではあるが、反復構成単位としてアルキルピリジン構造を有し、主として頭-尾結合により構成されているため、金属イオン等に配位する能力は全体としてかなり劣るという問題がある。

【0010】本発明は、これらの状況のもと、新しい分子構造を有する導電性高分子を探索し、上記問題を解決すべく鋭意研究の結果完成したものである。

【0011】本発明の目的は、充分に分子量が高く優れた耐熱性を有しかつ有機溶媒に可溶で、偏光解消度、電気化学的酸化還元電位がコントロール可能で、金属原子に対して有効に配位子となる新規なアルキル置換基を有するポリ(2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル)重合体及びその製造法を提供するにある。

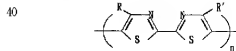
【0012】本発明の別の目的は、このような新規なアルキル置換基を有するポリ(2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル)重合体、繊維、フィルム等の成形体、n型導電体等の導電材料、バッテリー用材料、エレクトロクロミック素子材料、トランジスタ又はダイオード等の電子素子用材料、更には、金属元素に対する有効な配位子等として利用するにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、ジハロゲン化芳香族化合物である、2つのチアゾール基の4位に長鎖アルキル基を置換基として有する5,5'-ジハロゲン化-2,2'-ビチアゾール又は4位に長鎖アルキル基を置換基として有する2,2'-ジハロゲン化-5,5'-ビチアゾールから2ヶ所のハロゲン原子を除いて誘導される次の化19又は化20

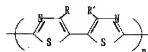
【0014】

【化19】



【0015】

【化20】



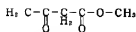
【0016】(式中、R、R'は、H又は炭素数1以上

7
のアルキル基を示すが、R、R'のうち少なくとも一方は炭素数が4以上の長鎖アルキル基を示す)で表される2個の基を反復構成単位とし、且つ重合度(n)が10以上であるアルキル置換ポリ(2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル)重合体によって達成される。ここで、重合度(n)が10未満ではポリマーとしての充分な機能を発揮することができない場合がある。また、本発明者等は、後述の製造法によって本発明重合体のその優れた特性並びに有用性を実験的に一応確認したが本発明の重合体は、実施例に限定されるものではない。

【0017】更に、アルキル基(R、R')は、その少なくとも一方が炭素数が4以上の長鎖アルキル基、例えばヘキシル基、ベンチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等である。R、R'は両方とも炭素数が4以上の長鎖アルキル基であってもよく、又は一方のみが炭素数が4以上の長鎖アルキル基であってもよい。R、R'のうち一方のみが炭素数4以上の長鎖アルキル基である場合には、他方はH又は炭素数が1又は2の短鎖アルキル基でもよい。R、R'の両者の炭素数が4未満であるとは有機溶媒に溶解しにくくなるため好ましくない。また本発明の化合物は、かかる長鎖アルキル基をその構造中に有するため、分子量が充分に高くなる。また、ジハロゲン化芳香族化合物は、例えば次の方法により得ることができる。次の化21

【0018】

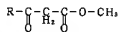
【化21】



で表わされるアセト酢酸メチル(東京化成(株)製)をテトラヒドロフラン溶液中で水酸化ナトリウム、n-ブチリチウム及びハロゲン化アルキル(アルキル基中の炭素数は3以上である)と反応させてアルキル化し、化22で表わされる化合物を製造する。

【0019】

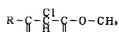
【化22】



(式中のRは炭素数4以上のアルキル基を示す。)上記化22で表わされる化合物を塩化スルフルで塩素化し化23で示される化合物を得、

【0020】

【化23】



次に硫酸水溶液中で還流することにより化24で表わされる1-クロロケトンを製造する。

【0021】

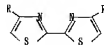
【化24】



この1-クロロケトンのエタノール溶液にジチオオキサアミドを加え、還流しながら反応させて化25で示される4,4'-ジアルキル-2,2'-ビチアゾールを得ることができる。

【0022】

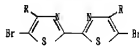
【化25】



次にこの4,4'-ジアルキル-2,2'-ビチアゾールとハロゲンをクロロホルム中、還流することにより化26で示されるジハロゲン化芳香族化合物を得、これをゼロ価ニッケル化合物と反応させることにより本発明の重合体が製造される。

【0023】

【化26】



【0024】本発明の新規なアルキル置換ポリ(2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル)重合体は、その優れた特性を利用して、有機溶媒に溶かした後に良好な繊維またはフィルムとして成形でき、又この重合体を還元剤又は化学的・電気化学的ドーピングにより還元してバッテリー用材料、エレクトロクロミック素子材料、トランジスタ又はダイオード等の電子素子用材料、n型導電体等の導電材料、金属元素に対する配位子として利用することができる。

【0025】本発明にかかるアルキル置換ポリ(2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル)重合体は、化28で示されるジハロゲン化芳香族化合物、例えばアルキル置換5,5'-ジハロゲン化-2,2'-ビチアゾールに有機溶媒中において等モル以上のゼロ価ニッケル化合物を加えて反応させ、脱ハロゲン化することによって取得される。好適な反応温度は室温～溶媒沸点の間にあり、約1～48時間程度で反応は完結する。上記有機溶媒としては例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、トルエン、テトラヒドロフラン等が適用可能である。

【0026】ゼロ価ニッケル化合物はハロゲン化芳香族化合物よりハロゲンをとり、芳香族基間のカップリング反応を起こさせる(例えば「シンセシス」(Synthesis), 736頁(1984)参照)。この反応は次の化29で表わされる。

【0027】

【化27】



50 (ここで、ArおよびAr'は芳香族基を、Xはハロゲ

9

10

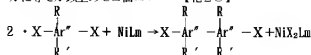
ン原子を、Lは中性配位子を表し、従って、NiL₂はゼロ価ニッケル化合物を表す。）

【0028】従って、分子内に2個のハロゲンを有する芳香族化合物、例えばアルキル置換5, 5'-ジハロゲン化-2, 2'-ビチアゾールに等モル以上のゼロ価ニ

*ニッケル化合物を反応させると、次の化28及び化29に示す脱ハロゲン化反応によって重合体を得られるのである。

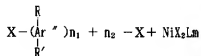
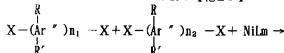
【0029】

【化28】



【0030】

※10※【化29】



【0031】ここで、

【外1】



はアルキル置換5, 5'-ジハロゲン化-2, 2'-ビチアゾール (R, R' はH又は炭素数1以上のアルキル基を示すがR, R' のうち少なくとも一方は炭素数が4以上の長鎖アルキル基であり、Xはハロゲン) を示す。

【0032】上述の反応において、ゼロ価ニッケル化合物は、重合反応を行う直前に反応系で (いわゆるin situ) で合成したものをそのまま用いることも、又は予め合成単離したものをを用いることもできる。かかるゼロ価ニッケル化合物は例えば、中性配位子存在下での還元反応又は配位子交換反応によって生成するニッケル錯体であり、その中性配位子としては、1, 5-シクロオクタジェン、2, 2'-ビピリジン、トリフェニルホスフィン等を例示することができる。

【実施例】以下、本発明を次の実施例及び比較例により更に具体的に説明する。

【0033】(実施例1) 0.40gのビス(1, 5-シクロオクタジェン)ニッケル錯体 (Ni(cod)₂) (1.4mmol) と0.22gの2, 2'-ビピリジン (bpy) (1.4mmol) を6.0mlのN, N-ジメチルホルムアミド (DMF) に加え、さらに0.50gの5, 5'-ジプロモ-4, 4'-ジハチアル-2, 2'-ビチアゾール (0.96mmol) を加えた。この溶液を60℃の反応温度で48時間反応させ、重合を行った。重合の進行とともに、アルキル置換ポリ(2, 2'-ビチアゾール- ★50

20★5, 5'-ジール) 重合体の茶褐色の沈殿物が生成した。反応終了後、沈殿物を分別回収し、下記の(イ)～(ホ)の物質を用いて下記の順に各々数回洗浄し、この重合体の精製を行った。

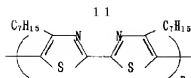
【0034】(イ) アンモニア水 (28%)、(ロ) メチルアルコール、(ハ) エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの温水溶液、(ニ) 蒸留水、(ホ) メチルアルコール洗浄後、真空乾燥し、茶褐色の粉末0.30gのアルキル置換ポリ(2, 2'-ビチアゾール-5, 5'-ジール) 重合体を得た。重合体の収率は90%であった。

30 【0035】この重合体の赤外吸収スペクトルを図1に示した。2840～2960cm⁻¹に側鎖のヘプチル基によるC-H伸縮振動、1370～1480cm⁻¹にはチアゾール環の骨格振動及び、側鎖メチレン基の変角振動に由来する吸収が見られる。

【0036】また、重合体の重クロロホルム中における¹H-NMRを図2に示す。δ=0.8～3.0ppm (内部標準：テトラメチルシラン) には側鎖のヘプチル基、δ=7.0ppm には末端のチアゾール環水素に由来するピークが観測された。また、得られた重合体の元素分析値は炭素64.1%、水素8.6%、窒素7.7%であった。

40 【0037】赤外吸収スペクトル、¹H-NMR、元素分析の結果は重合体が下記化30に示した構造を有することを支持するものである。なお、化30に基づく(C₂₀H₃₀N₂S₂)_nの元素分析の計算値は炭素66.2%、水素8.4%、窒素7.7%である。

【化30】



【0038】上記重合体は側鎖として長鎖アルキル基を有するため、トリフルオロ酢酸やジクロロ酢酸などの酸系溶媒だけでなく、クロロホルムにも可溶であった（溶解量約1mg/ml）。また、トルエンやテトラヒドロフラン、エーテルなどにも一部可溶であった（溶液が黄色に着色する程度）。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により、上記重合体は1100の重合平均分子量（ポリスチレン基準）を有することが分かった。

【0039】ポリ（4,4'-ジヘプチル-2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル）の紫外可視吸収スペクトルはトリフルオロ酢酸中において約420nm、クロロホルム中において約410nmに $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する吸収ピークを示した。

【0040】（実施例2）0.94gのビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル錯体（ $\text{Ni}(\text{cod})_2$ ）（3.4mmol）と0.53gの2,2'-ビピリジン（bpy）（3.4mmol）を60mlのN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）に加え、さらに1.0gの5,5'-ジブチロモ-4,4'-ジブチル-2,2'-ビチアゾール（2.3mmol）を加えた。この溶液を60℃の反応温度で48時間反応させ、重合を行った。重合の進行とともに、アルキル置換ポリ（2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル）重合体の茶褐色の沈殿物が生成した。反応終了後、沈殿物を分別回収し、下記の（イ）～（ホ）の物質を用いて下記の順に各々数回洗浄し、この重合体の精製を行った。

【0041】（イ）アンモニア水（28%）、（ロ）メチルアルコール、（ハ）エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの温水溶液、（ニ）蒸留水、（ホ）メチルアルコールの温水溶液、茶褐色の粉末0.50gのアルキル置換ポリ（2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル）重合体を得た。重合体の収率は80%であった。

【0042】この重合体の赤外吸収スペクトルを図3に示した。2840～2980 cm^{-1} に側鎖のブチル基によるC-H伸縮振動、1370～1560 cm^{-1} にはチアゾール環の骨格振動及び、側鎖メチレン基の変角振動に由来する吸収が見られる。

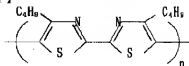
【0043】また、重合体の重トリフルオロ酢酸中における $^1\text{H-NMR}$ を図4に示す。 $\delta=0.6\sim 3.3\text{ppm}$ には側鎖のブチル基、 $\delta=7.8\text{ppm}$ には末端のチアゾール環水素に由来するピークが観測された。また、得られた重合体の元素分析値は炭素59.5%、水素6.7%、窒素9.8%であった。

【0044】赤外吸収スペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ 、元素

12

分析の結果は重合体が下記化31に示した構造を有することを支持するものである。なお、化31の繰り返し単位に0.3分子の水が水和水として含まれる（ $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ ）の元素分析の計算値は炭素59.4%、水素6.6%、窒素9.9%である。

【化31】



【0045】上記重合体は側鎖として長鎖アルキル基を有するため、トリフルオロ酢酸やジクロロ酢酸などの酸系溶媒に可溶であるだけでなく、クロロホルムやトルエン、テトラヒドロフラン、エーテルなどにも一部可溶であった（溶液が黄色に着色する程度）。

【0046】ポリ（4,4'-ジブチル-2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル）の分子量をトリフルオロ酢酸中、光散乱法により測定したところ、重量平均分子量が21000（重合度75）であった。

【0047】ポリ（4,4'-ジブチル-2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル）の紫外可視吸収スペクトルはトリフルオロ酢酸中において約420nmに $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する吸収ピークを示した。

【0048】（実施例3）実施例1及び2で得たポリ（4,4'-ジアルキル-2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル）重合体のクロロホルム溶液またはトリフルオロ酢酸溶液を白金電極に塗布し、溶媒を除去することにより重合体のフィルムを作製した。これらのフィルムには溶媒が実質的に残存していないことを赤外分光法により確認した。この重合体フィルムについて、ともに0.1mol/lの $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ を含むアセトニトリル溶液中でサイクリックボルタモグラムの測定を行った。その結果、本重合体はいずれも Ag/Ag^+ に対して約-2.1Vでカチオンがドーピング（n型ドーピング）され、逆方向の掃引においては約-1.9V（ Ag/Ag^+ に対して）でカチオンが脱ドーピングされることが分かった。ドーピングに際して、いずれも重合フィルムの色が、赤褐色から黒色に変色し、脱ドーピング時ではこの逆の変色が見られた。このようにして本重合体とともに電気化学的な還元すなわち電気化学的なn型ドーピングが可能であり、ドーピングとともにエレクトロクロミック特性を示した。このことから、本重合体はn型導電性を示し、バッテリー用電極材料及びエレクトロクロミック素子材料として使用可能なことを示している。

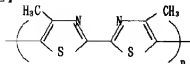
【0049】実施例1で得たポリ（4,4'-ジヘプチル-2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル）重合体のトリフルオロ酢酸溶液およびクロロホルム溶液を単位構造あたり $1.0\times 10^{-6}\text{mol/l}$ の濃度で調製し

た。この溶液についてそれぞれ励起波長を440nm、420nmで蛍光スペクトルの測定を行った。その結果、トリフルオロ酢酸溶液中で570nm、クロロホルム溶液中で560nmにそれぞれ発光が見られた。また、実施例2で得たポリ(4,4'-ジブチル-2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル)重合体のトリフルオロ酢酸溶液(単位構造あたり 1.0×10^{-5} mol/l)において、励起波長を430nmとして蛍光スペクトルの測定を行った。その結果570nmに発光が見られた。

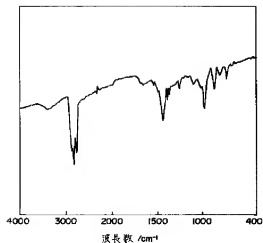
【0050】このように本重合体は蛍光発光能を有する物質である。このことから、本重合体は基本的にエレクトロルミネッセンス用材料としても使用可能なことを示している。

【0051】(比較例1)モノマーとして、5'-ジブチル-4,4'-ジメチル-2,2'-ビチアゾールを用いる他は、実施例1、2と同様にして下記化32に示したポリ(4,4'-ジメチル-2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル)重合体(光散乱法による重量平均分子量は3200)を得た。この重合体はトリフルオロ酢酸やジクロロ酢酸などの酸系溶媒には溶解性を示すが、側鎖がメチル基であるため、一般の有機溶媒には不溶であった。これに対し側鎖にブチル基などの長鎖アルキル基を導入するとトリフルオロ酢酸やジクロロ酢酸などの酸系溶媒に可溶であるだけでなく、一般の有機溶媒に対する溶解性の向上が顕著に見られた。

【化32】



【図1】



【0052】

【発明の効果】本発明の新規なアルキル置換ポリ(2,2'-ビチアゾール-5,5'-ジイル)重合体はその構造中に長鎖アルキル基を導入しているため、分子量が充分に高く、優れた耐熱性を有し、空気中における高い安定性を示し、多くの有機溶媒に可溶であることから、その利用分野・用途が拡大し、これらの適宜な溶媒に溶かして得られる溶液を利用して繊維、膜等への乾式成形が可能である。更に、化学的・電気化学的還元により、明瞭な色の変化を示し、またn型導電体となり、エレクトロクロミック、フォトルミネッセンス、エレクトロルミネッセンス材料となる従来の導電性高分子にはないすぐれた特性を有し、更に金属元素に対して配位子となり得る。本発明により得られる膜又は糸状物質は、容易に導電性膜及び導電性繊維と応用でき、また、膜又は糸状物質によりエレクトロクロミズム、エレクトロルミネッセンス素子への応用展開が可能となる。また、本発明の方法によれば、p型導電体と併せてn型導電体となり易い共役導電性高分子が、容易にかつ安価に合成することできる。

【図面の簡単な説明】

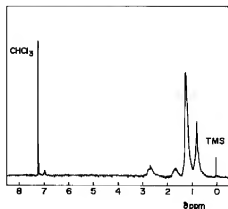
【図1】本発明の重合体の一例の赤外吸収スペクトルを示す線図である。

【図2】本発明の重合体の一例のプロトンNMRスペクトルを示す線図である。

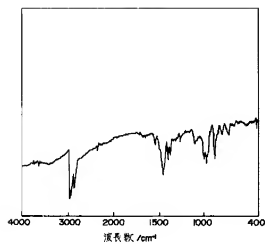
【図3】本発明の重合体の他の一例の赤外吸収スペクトルを示す線図である。

【図4】本発明の重合体の他の一例のプロトンNMRスペクトルを示す線図である。

【図2】



【図3】



【図4】

